

**ANTIIFREEZING COMPOSITION FOR WATER MIXED IN FUEL TANK**

**Patent number:** JP54155985  
**Publication date:** 1979-12-08  
**Inventor:** ISHIHARA MASATOSHI; NAKAMURA TADAYOSHI  
**Applicant:** DAIHATSU MOTOR CO LTD  
**Classification:**  
- international: **C10L1/182; C09K3/00; C10L1/18; C10L1/185;  
C10L1/10; C09K3/00; (IPC1-7): C09K3/00; C10L1/18**  
- european:  
**Application number:** JP19780066155 19780531  
**Priority number(s):** JP19780066155 19780531

**Report a data error here**

Abstract not available for JP54155985

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—155985

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>

C 09 K 3/00

C 10 L 1/18

識別記号

1 0 2

⑥日本分類

13(9) B 53

18 F 1

庁内整理番号

7229—4H

6794—4H

⑬公開 昭和54年(1979)12月 8 日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭燃料タンク混入水の氷結防止用組成物

イハツ工業株式会社内

⑮特 願 昭53—66155

⑯出 願 昭53(1978)5月31日

⑰発 明 者 石原正利

池田市桃園2丁目1番1号 ダ

⑱発 明 者 中村忠義

池田市ダイハツ町1番1号 ダ

イハツ工業株式会社内

⑲出 願 人 ダイハツ工業株式会社

池田市ダイハツ町1番1号

明 細 書

1 発明の名称

燃料タンク混入水の氷結防止用組成物

2 特許請求の範囲

1 エチレングリコール系物質、プロピレングリコール系物質、セロソルブ系物質を一種又は複数種組合せたものを主成分とする燃料タンク混入水の氷結防止用組成物

2 エチレングリコール系物質、プロピレングリコール系物質、セロソルブ系物質を1種又は、複数種組合せ更に低級アルコールを添加したものを主成分とする燃料タンク混入水の氷結防止用組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、たとえば燃料タンクに混入した水の氷結防止用組成物に関する。

自動車の燃料タンクのような場合には、それがほぼ完全に密封されているが、経時的にみると、気象条件および燃料の注入方法等によつて差はあるにしても年間約30乃至60 mlの水が燃

料タンク中に混入する現象がみられる。この原因としては雨天時に燃料を注入するとき、自動車ボディより雨水が入り込む場合、或いは気象条件による湿度および温度変化に伴う燃料タンク内の水蒸気の凝結等が考えられる。燃料タンク内に混入した水は自動車に対して種々の不具合を及ぼすことになるが、なかんずく冬期若しくは寒冷地において燃料系統、特にフューエル・フィルター、および連結パイプ等に氷結現象が発生し、最悪の場合燃料閉塞をおこし冬期若しくは寒冷地におけるトラブルの1要因となつている。

この不具合を解消するために、氷結防止用組成物として低級アルコール、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等を単独若しくは任意の割合に混合したものが市販されている。この市販品のものでは長期間に亘つて氷結防止する作用は殆んどない。即ち低級アルコールは燃料(たとえば、ガソリン、軽油等)があげられるが、以下、ガソリンで代表させる。)及び水に溶解する性質を有しているため燃料タン

ク底部に滞留している水に溶解する量は僅かであるが、低級アルコールを溶解したガソリンが水面と接触する部分ではその分子中の水酸基が作用し、前述の燃料タンク底部の水に溶解した僅かの低級アルコールと相俟つて氷点降下をもたらしといえる。しかし、何回かのガソリン補充によつて水中に溶解しているアルコールがガソリンに移行してしまい燃料タンク底部には水のみが残る状態になつてしまうからである。

そこで発明者等は上述の問題点に鑑み本発明を完成するに至つた。その要旨とするところは、エチレングリコール系物質、プロピレングリコール系物質、セロソルブ系物質を1種、又は複数種組合せたものを主成分とするもの、或いは、エチレングリコール系物質、プロピレングリコール系物質、セロソルブ系物質を1種又は複数種組合せたもの及び低級アルコールを主成分とする氷結防止用組成物に係り、その狙いとするところは、長期氷結防止性および融氷効果にある。

即ち、燃料に不溶もしくは溶けにくくかつ水

に溶解しやすい物質を主成分とし、水に該物質が任意の割合で溶解したとき水の氷点を降下させるいわゆる氷点降下の原理に着目し、同時に発生した氷をすみやかに解氷する融氷効果をもたせたことにある。

ここで、低級アルコール物質としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールが好ましく、単一組成若しくは混合したものであつてもよい。

また、エチレングリコール系の物質としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールが好ましく、単一組成若しくは混合したものであつてもよい。

更にプロピレングリコール系の物質としてはプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールが好ましく単一組成若しくは混合したものであつてもよい。また更にセロソルブ系の物質としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエ

テルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましく、単一組成若しくは混合したものであつてもよい。いずれにしてもその組成は決め難く、自動車を使用される環境等を考慮して決めればよい。

本発明の長期氷結防止組成物としては、上述の物質をすべて包含することができる。これらの物質による組成比は低級アルコール、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールを単一または二者若しくは三者の適当な割合で混合で、約50重量%から95重量%までの量を主成分とされ融氷効果はいずれの物質も好ましい。これらの成分にエチレングリコール系の物質たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、またはプロピレングリコー

ル系物質、たとえばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、或いはセロソルブ系の物質、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを単一または二者若しくは三者の適当な混合で約5重量%乃至50重量%までの量で存在させることができる。

更に前述のエチレングリコール系の物質、プロピレングリコール系の物質、或いはセロソルブ系の物質を単一または二者若しくは三者の適当な混合で50重量%から100重量%までの量を主成分とすることができ若しくは低級アルコールの物質を約5重量%から約50重量%まで存在させることが可能である。

本発明の水結防止用組成物に添加する腐食防止剤としてはアルカノールアミン類、若しくは脂環式アミン類例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン等があげられるが、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミンが好ましい。

これらの添加量は、長期水結防止用組成物の重量に対して0.1重量%乃至2重量%までの添加が好ましい。更に別の腐食防止剤としては亜硝酸塩および硝酸塩類たとえば亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウムがあげられるが、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウムが好ましく、これらの添加量は、水結防止用組成物の重量に対して0.01重量%乃至1重量%までの量で使用される。

更に水結防止用組成物を構成するものとして老化防止剤が包含される。その例として、トリアゾール類若しくはチアゾール類例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールアミン塩、メチルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾチ

アゾールアミン類があげられるが、ベンゾトリアゾールアミン塩メルカプトベンゾチアゾールアミン塩が好ましい。これらの添加量は、水結防止用組成物の重量に対して0.01重量%乃至0.5重量%までの範囲で用いるのが好ましい。

本発明にかかる水結防止用組成物は前述の各成分を混合することによつて、簡単に得られる。

次に本発明を実施例にもとづいて具体的に説明する。

#### 実施例1

水結防止用組成物として次の組成および割合からなる。

組 成	重量%
イソプロピルアルコール	70
エチレングリコール	30
トリエタノールアミン	0.05
硝酸ナトリウム	0.03
ベンゾトリアゾールアミン塩	0.02

この組成物を常温で混合攪拌し、均一な液体とする。イソプロピルアルコールは、ガソリンおよび軽油に分散状態若しくは可溶化の状態で完全に溶解されるが、エチレングリコールはガソリンおよび軽油に全く不溶である。しかし、エチレングリコールとイソプロピルアルコールとの混合比が各々50重量%のときは、この溶液がガソリンおよび軽油に溶解するのは約40%および約20%である。そこでガソリンおよび軽油にイソプロピルアルコールが即完全に分散溶解する。エチレングリコールの重量%は約35%以下であり、長期に亘る水結防止性を考慮するとエチレングリコールは、30重量%が好ましい。即ち、融氷効果はイソプロピルアルコールがガソリン、若しくは軽油に即溶解することによつて燃料油中に、分散若しくはタンク内壁に付着している氷をすみやかに融解させることによつて燃料系統のトラブルを解消することができる。また燃料油に不溶のエチレングリコールが水に完全に溶解し、水の氷点を降下させる役目をする。しかも何回燃料の注油を行

なつてもそれが燃料油中に分散溶解しないため長期に亘つて水結を防止することができる。

また参考のために比較例1として次の組成からなる水結防止用組成物を実施例1と同一条件でテストを行なつた。

#### 比較例1

水結防止用組成物として次の組成からなる。

組 成	重量%
メチルアルコール	90
エチルアルコール	10
スルホコハク酸ナトリウム	0.01

テスト結果は次のとおりである。  
以下空白

特開 昭54-155985(4)

性 質	試 験 項 目	実 施 例 1		比 較 例 1	
		ガソリン	軽油	ガソリン	軽油
相 容 性	ガソリン、軽油への溶解性	良好	良好	良好	不溶 上層に分離
水 分	ガソリン又は軽油1L中に水を30ml添加し、試料を50ml添加したとき水層の増減およびその水層の凍結温度。	+15ml	+15ml	+1ml	+50ml凝析したとき -50℃以下
防 止 性	ガソリン又は軽油1L中に水を30ml添加し、試料を50ml添加する。下層の水層を残して燃料を1Lづつ10回入れかえたときの水層の凍結温度。	変化なし	変化なし	-1ml	変化なし 凝析したとき -50℃以下

75℃×336hr air100ml/min の環境下、工業用水 20%と蒸留水80%、 調整水で試料を 50%に希釈する。	金属腐食試験 (96%) JISK-2234 に準ずる	ハンダメッキ銅 亜鉛メッキ銅 銅 黄銅 ダイキャスト 外観	-0.09 -0.01-283 ±0.00-163 -0.02-0.12 ±0.00-0.06 合格	合格
75℃×336hr air100ml/min の環境下、試料500	金属腐食試験 (96%) JISK-2234 に準ずる	体積変化率(%) かたさ変化(HS) 外観	+8.0 -1 合格	+12 -2 合格
		ハンダメッキ銅 亜鉛メッキ銅 銅 黄銅	-0.08 -0.03 ±0.00 -0.05	燃料に溶解 するため

性 質	2234に準ずる フェーエム系ゴム	ダイキャスト 外観	±0.00 合格	試 験 時 間	
				良	部分 溶解
融 氷 性	ガソリン又は軽油に水を1%添加し、-5℃で氷をつくる。これに試料を1%添加したとき、氷が溶解するかどうかを確認した。	体積変化率 かたさ変化(HS)	+1.0 0 合格	良	良
燃 焼 性	5Lのガソリン又は軽油にそれぞれ試料を40ml入れ、攪拌しながら、さらに水を40ml加えて-10℃の気中でガソリンエンジン、ディーゼルエンジンの始動テストおよび燃焼への影響をみた。	外観	良	良	良
			良	良	良

かくの如く、比較例1は、ガソリンに対して融氷作用はあるがその燃料が消費されてしまえば、水分を多少除去する作用があつたとしてもその後、混入する水分に対して氷結を防止する作用はない。また軽油に対しては不溶でありタンク壁面にはフィルター部分等に氷結した水を融解することは望めない。

#### 実施例2

氷結防止用組成物として次の組成および割合からなる。

組 成	取 量 多
イソプロピルアルコール	70
プロピレングリコール	30
トリエタノールアミン	0.05
亜硝酸ナトリウム	0.03
ベンゾトリアゾールアミン塩	0.02

参考のために比較例2として次の組成からなる氷結防止用組成物を実施例1と同一の条件でテストを行なった。

特開昭54-155985(5)

## 比較例 2

組 成	重量%
イソプロピルアルコール	100

実施例 2 は、プロピレングリコールがガソリンおよび軽油に対して全く不溶であり、イソプロピルアルコールとプロピレングリコールとの混合比がそれぞれ約 70 % および約 30 % であればこの溶液はイソプロピルアルコールのみがガソリンおよび軽油に相溶し、プロピレングリコールは水層にのみ移行する。ガソリンおよび軽油 1 L 中に水 30 ml を添加し、試料を 50 ml を添加したときの水層の凍結温度は  $-15^{\circ}\text{C}$  であった。これを更にガソリンおよび軽油で 10 回ずつ洗浄してもその量は変化せず、凍結温度の変化もみられなかつたことから融氷作用と長期の氷結防止としての性状が発揮される。また金属に対する防効果もそれぞれの金属に対して好結果をもたらした。更にエンジン始動テストでも異常はみられなかつた。

一方比較例 2 はガソリンおよび軽油に対して完

全に相溶することから燃料消費によるその後の水分に対する氷結防止作用はみられない。また金属防食では銅、ハンダメッキ鉄および亜鉛メッキ鉄に極端な腐食がみられた。

## 実施例 3

氷結防止用組成物は次のとおりである。

組 成	重量%
プロピレングリコール	100
シクロヘキシルアミン	0.05
硝酸ナトリウム	0.02
メルカプトベンゾチアゾールアミン塩	0.03

参考のために、比較例 3 として次の組成からなる氷結防止用組成物として、次の組成および比率からなるもので実施例 1 と同一の条件でテストを行なつた。

## 比較例 3

組 成	重量%
エチルアルコール	100
ジエタノールアミン	0.01

実施例 3 のプロピレングリコールはガソリンおよび軽油に全く不溶であるから水層にのみ移行する。このためタンク壁或いはフィルター部分に付着した氷は融解することができない。しかし、これ自体氷結防止性があることから長期の氷結防止組成物として適当である。即ち実施例 3 のものは冬期に入る前に予め燃料タンクに適用量を注入しておけば  $-10^{\circ}\text{C}$  以下に気温が下つても燃料タンク内の水分が氷ることはありえない。また、防蝕性、エンジン始動性に関しても不都合はみられなかつた。

一方、比較例 3 のものは、ガソリンには完全に相溶するため燃料消費によるその後の水分に対しては氷結を防止する作用はみられない。なお軽油に対しては白濁の状態但若干溶解するが比重の関係でエチルアルコールの方が軽いため上層に分離することから長期の氷結防止作用は認められなく、金属に対しても極端な腐食現象がみられた。

また、次の実施例からなるものも顕著な効果がある。

実施例		実施例 4	実施例 5	実施例 6
多		重量%	重量%	重量%
組	エチレングリコール	5	50	49
	プロピレングリコール	95		
	メチルアルコール		25	30
	イソプロピルアルコール		25	20
	エチレングリコール			1
	モノメチルエーテル			
	ジエタノールアミン	0.05		0.01
成	シクロヘキシルアミン		0.01	
	なお、これらの実施例においても、長期防止効果がみられると同時に、防食性、エンジン始動性に関しても不都合はみられなかつた。			

このような組成にしたから単に混入水の氷結を長期にわたって防止するだけでなく、燃料タンクの防蝕性向上にも寄与し、更には燃料タンクに添加するだけで効果が得られるので煩わしさが無い。